



1711

PATENT
(Docket No. 12115)

THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

PETER FALKE ET AL

Serial No.: 10/046,808


Filed: January 15, 2002

For: "PREPARATION OF LOW-ODOR
FLEXIBLE POLYURETHANE
FOAMS"

Group Art Unit: 1711

Examiner: NOT ASSIGNED

I hereby certify that the attached
correspondence is being deposited with the
United States Postal Service as first class
mail in an envelope addressed to Commissioner
of Patents and Trademarks, Washington, DC
20231, on February 25, 2002.


Lori D. Hass

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

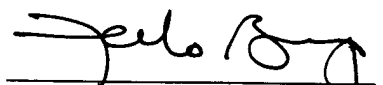
Hon. Commissioner of Patents and Trademarks
Washington, D.C. 20231

COPY OF PAPERS
ORIGINALLY FILED

Sir:

Attached please find a certified copy of Patent Application No. 101 05 557.9
from the Federal Republic of Germany. Applicants claim the benefit of foreign priority
under 35 U.S.C. §119 and request that the Office confirms receipt of the enclosed
document.

Respectfully submitted,


FERNANDO A. BORREGO
Attorney for Applicants
Registration No. 34,780

RECEIVED
MAR 13 2002
TC 1700

RECEIVED
APR 23 2002
TC 1700

February 21, 2002
(734) 324-6193



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 101 05 557.9
Anmeldetag: 06. Februar 2001
Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE
Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von geruchsarmen
Polyurethanweichschaumstoffen
IPC: C 08 G 18/48

RECEIVED
APR 23 2002
TC 1700

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 31. Januar 2002
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

RECEIVED
MAR 13 2002
TC 1700

Wehner

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von geruchsarmen Polyurethan-
5 weichschaumstoffen durch Umsetzung von organischen und/oder
modifizierten organischen Polyisocyanaten (a) mit einem Poly-
etherolgemisch (b) und gegebenenfalls weiteren gegenüber Iso-
cyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen
10 (c) in Gegenwart von Wasser und/oder anderen Treibmitteln
(d), Katalysatoren (e), Flammschutzmitteln (f) und gegebenen-
falls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen (g), dadurch gekenn-
zeichnet, dass das Polyetherolgemisch (b) aus
- b1) mindestens einem zwei- bis achtfunktionellen Polyether-
15 ol auf der Basis von Ethylenoxid und gegebenenfalls
Propylenoxid und/oder Butylenoxid mit einem Ethylen-
oxidanteil von mindestens 30 Gew.-%, bezogen auf die
eingesetzte Gesamtmenge an Alkylenoxid, und einer OH-Zahl
20 von 20 bis 200 mg KOH/g und
- b2) mindestens einem Polyetherol auf der Basis von Propylen-
oxid und/oder Butylenoxid und gegebenenfalls Ethylenoxid
mit einer OH-Zahl von größer als 20 mg KOH/g, wobei der
Ethylenoxidanteil weniger als 30 Gew.-%, bezogen auf die
25 eingesetzte Gesamtmenge an Alkylenoxid, beträgt,
- besteht und die Verschäumung in einem Kennzahlbereich kleiner
als 150 erfolgt, wobei als Katalysator mindestens ein die
Polyisocyanuratreaktion unterstützender Katalysator Ver-
30 wendung findet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
der Ethylenoxidanteil des Polyols (b1) mehr als 60 Gew.-%,
35 bezogen auf die eingesetzte Gesamtmenge an Alkylenoxid,
beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
dass das Polyol (b1) mehr als 30% primäre OH-Gruppen auf-
weist.
- 40 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, dass das Polyol (b1) in Anteilen von mindestens
30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (b),
eingesetzt wird.
- 45

RECEIVED
MAR 13 2002
16 1700

2

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyol (b2) in Anteilen von weniger als 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (b), eingesetzt wird.
- 5
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Treibmittel (d) Wasser in Anteilen von 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (b) bis (g) eingesetzt wird.
- 10
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator (e) ein Alkali- und/oder Erdalkalimetallsalz eingesetzt wird.
- 15
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator (e) Kaliumacetat eingesetzt wird.
- 20
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Flammenschutzmittel (f) halogenfrei sind.
- 10.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Flammenschutzmittel (f) Melamin und gegebenenfalls Blähgraphit eingesetzt werden.
- 25
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als organische und/oder modifizierte organische Polyisocyanate (a) Toluylendiisocyanat, Gemische aus Diphenylmethandiisocyanat-Isomeren, Gemische aus Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylpolymethylenpolyisocyanat oder Toluylendiisocyanat mit Diphenylmethandiisocyanat und/oder Polyphenylpolymethylenpolyisocyanat eingesetzt werden.
- 30
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als organische und/oder modifizierte organische Polyisocyanate (a) NCO-gruppenhaltige Prepolymere, gebildet aus der Reaktion der Isocyanate (a) mit den Polyetherolen (b) sowie gegebenenfalls den Komponenten (c) und/oder (d), eingesetzt werden.
- 35
- 40
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Verschäumung in einem Kennzahlbereich von 50 bis 150 erfolgt.
- 45

3

14. Geruchsarme Polyurethanweichschaumstoffe, herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 13.

15. Verwendung der Polyurethanweichschaumstoffe gemäß Anspruch 14
5 als Teppich-, Polster-, Sitz- und Verpackungsmaterial sowie im Hygienebereich.

10

15

20

25

30

35

40

45

Verfahren zur Herstellung von geruchsarmen Polyurethan-
weichschaumstoffen

5 Beschreibung

- Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von geruchsarmen Polyurethanweichschaumstoffen durch Umsetzung von organischen und/oder modifizierten organischen Polyisocyanaten
- 10 (a) mit einem speziellen Polyetherolgemisch (b) und gegebenenfalls weiteren gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen (c) in Gegenwart von Wasser und/oder anderen Treibmitteln (d), Katalysatoren (e), Flammenschutzmitteln (f) und gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen (g)
- 15 sowie deren Verwendung als Teppich-, Polster- und Sitzmaterial.

- Die Herstellung von Polyurethanschaumstoffen durch Umsetzung von organischen und/oder modifizierten organischen Polyisocyanaten bzw. Prepolymeren mit höher funktionellen Verbindungen mit
- 20 mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen, beispielsweise Polyoxyalkylenpolyaminen und/oder vorzugsweise organischen Polyhydroxylverbindungen, insbesondere Polyetherolen und gegebenenfalls Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln in Gegenwart von Katalysatoren, Treibmitteln, Flammenschutzmitteln, Hilfs-
- 25 mitteln und/oder Zusatzstoffen ist bekannt und wurde vielfach beschrieben. Eine zusammenfassende Übersicht über die Herstellung von Polyurethanschaumstoffen wird z.B. im Kunststoff-Handbuch, Band VII, "Polyurethane", 1. Auflage 1966, herausgegeben von Dr. R. Vieweg und Dr. A. Höchtlen sowie 2. Auflage, 1983, und
- 30 3. Auflage, 1993, jeweils herausgegeben von Dr. G. Oertel (Carl Hanser Verlag, München) gegeben.

- Isocyanuratgruppen aufweisende Polyurethanweichschaumstoffe - auch PIR-Schäume genannt - besitzen aufgrund der Isocyanurat-
- 35 gruppen häufig einen strohigen Griff. Polyurethanweichschaumstoffe finden vorwiegend bei der Herstellung von Sitzelementen und Polstermaterialien Verwendung.

- WO-A-9821254 beschreibt Schäume, die unter Verwendung einer
- 40 Kombination eines Zinnkatalysators und eines Alkalimetallsalzes hergestellt wurde. Durch eine derartige Katalysatorkombination sollen stabilere Schäume entstehen, die jedoch unbedingt gewalkt werden müssen.
- 45 US-A-5539011 offenbart Blockschäume, basierend auf Polyetheralkoholen mit vorwiegend sekundären OH-Gruppen. Durch Verwendung von einbaubaren Katalysatoren und Zusätzen an Trimerisierungs-

2

katalysatoren soll eine verringerte Härte der Weichschäume resultieren.

US-A-3943075 beschreibt die Verwendung von TDI und PIR-Katalysatoren auf Alkalimetallbasis zur Erzeugung von flammgeschützten Weichschäumen. Das erfindungsgemäße Polyolgemisch führt nur zu schrumpffreien Produkten, wenn 2 bis 40 % eines Polyolgemisches aus einem ethylenoxidreichen Polyol bestehen. Als Prozesshilfsmittel muss eine halogenhaltige Verbindung, wie z.B. Trichlorpropylphosphat mitverwendet werden.

US-A-4981880 offenbart einen niedrigdichten sehr weichen Schaum. Dabei werden erhebliche Mengen an einem monofunktionellen Polyetheralkohl verwendet. Neben einem PIR-Katalysator werden typische Urethankatalysatoren eingesetzt. Durch den monofunktionellen Schaum und die eingesetzten hohen Wasseranteile ist ein niedriges Eigenschaftsniveau zu erwarten.

US-A-4098732 beschreibt flexible PIR-Weichschäume, die eine niedrige Rauchgasdichte aufweisen sollen. Neben Erdalkalisalzen als PIR-Katalysator wird eine Polyolkombination verwendet, die auch aus Polyolen mit einem Molekulargewicht größer als 3000 g/Mol besteht, wobei die Hauptpolyole mehr als 50 % primäre OH-Gruppen aufweisen sollen und in Kombination mit einem Polyol, das mehr als 50 % sekundäre OH-Gruppen aufweist, eingesetzt werden. Mitverwendet werden auch niedermolekulare Polyole. Die eingesetzten Polyole basieren auf Polyoxypropylenoxidpolyolen mit einem Ethylenoxidendcap.

WO-A-9424184 beschreibt Weichschäume, die in Anwesenheit katalytisch wirkender Mengen an Alkali- bzw. Erdalkalisalzen erzeugt werden. Mit Hilfe eines speziellen Isocyanates, das mehr als 85 % 4,4'-MDI enthält, soll es möglich sein, offenzellige Weichschäume auch mit ethylenoxidreichen Polyolen zu erzeugen. Dazu wird zuvor ein Polypropylenglykol mit Maleinsäureanhydrid umgesetzt und mit Alkalimetallsalzen neutralisiert. Es werden Polyole mit einem Ethylenoxidanteil kleiner als 20 Gew.-% verwendet.

GB 2107336 offenbart die Weichschaumherstellung in Anwesenheit von Alkalimetallsalzen. Vorzugsweise finden Polypropylenglykole, die gegebenenfalls anteilig Ethylenoxid mit enthalten können, als Polyole Verwendung.

CA 2154622 nennt Kaliumsalze von Aminosäuren, die zuvor in einem aufwendigen Verfahren hergestellt und gereinigt werden müssen, als spezielle PIR-Katalysatoren, die zu verbesserten PIR-Schäumen

3

führen sollen. Als Cokatalysator dienen dabei Zinnverbindungen. Die Schäume weisen zudem einen deutlich halbharten Eindruck auf.

- In WO-A-9518163 werden Prepolymere auf Basis von Polyphenylen-
5 polyisocyanat und einem ethylenoxidhaltigen Polyol verwendet. Diese Maßnahme soll dazu dienen, eine verbesserte Haftung an Deckschichten zu erreichen. Als Treibmittel kommen insbesondere anteilig Perfluoralkane zur Anwendung.
- 10 In DE-A-2607380 werden Polyisocyanuratschäume beschrieben, die unter Verwendung hoher Anteile an FCKW erzeugt werden. Dabei finden auch Polyetherole Anwendung, die bis zu 50 % Ethylenoxid enthalten können.
- 15 WO-A-9821256 und WO-A-9821260 beschreiben Hartschäume geringer Härte, die nach einem Walkvorgang den Charakter von Weichschäumen annehmen. Diese Rezepturen verwenden in untergeordneter Mengen auch Polyole mit Ethylenoxidanteilen.
- 20 Nach dem vorliegenden Stand der Technik ist es schwierig, unter Verwendung von ethylenoxidreichen Polyetherolen hochwertige geruchsarme Weichschaumstoffe zu erzeugen.
- Es bestand demzufolge die Aufgabe, unter Verwendung von ethylen-
25 oxidreichen Polyolen geruchsarme Polyurethanweichschaumstoffe herzustellen, die trotz der hohen Anteile an ethylenoxidhaltigen Polyolen eine Verschäumung zu geruchsarmen Weichschäumen mit guten mechanischen und Flammsechutzeigenschaften ermöglichen.
- 30 Diese Aufgabe wurde überraschenderweise dadurch gelöst, dass durch Einsatz der erfindungsgemäßen Kombination der Polyole (b), bestehend aus mindestens einem zwei- bis achtfunktionellen Polyetherol auf der Basis von Ethylenoxid und gegebenenfalls Propylenoxid und/oder Butylenoxid mit einem Ethylenoxidanteil
35 von mindestens 30 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte Gesamtmenge an Alkylenoxid, und einer OH-Zahl von 20 bis 200 mg KOH/g (b1) und mindestens einem Polyetherol auf der Basis von Propylenoxid und/oder Butylenoxid und gegebenenfalls Ethylenoxid mit einer OH-Zahl von größer als 20 mg KOH/g, wobei der Ethylenoxidanteil
40 weniger als 30 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte Gesamtmenge an Alkylenoxid, beträgt (b2), und eines geeigneten Katalysatorsystems, das in jedem Fall einen PIR-Katalysator, vorzugsweise ein Kaliumsalz und insbesondere Kaliumacetat enthält, sowie einer Verschäumung in einem Kennzahlbereich kleiner als 150
45 das Reaktivitätsverhalten der Polyurethankomponente eingestellt

werden konnte und dabei geruchsarme Weichschaumstoffe herstellbar waren.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung
5 von geruchsarmen Polyurethanweichschaumstoffen durch Umsetzung
von organischen und/oder modifizierten organischen Polyisocyanaten (a) mit einem Polyetherolgemisch (b) und gegebenenfalls
weiteren gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome auf-
weisenden Verbindungen (c) in Gegenwart von Wasser und/oder
10 anderen Treibmitteln (d), Katalysatoren (e), Flammenschutzmitteln
(f) und gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen (g), das
dadurch gekennzeichnet ist, dass das Polyetherolgemisch (b) aus

b1) mindestens einem zwei- bis achtfunktionellen Polyetherol
15 auf der Basis von Ethylenoxid und gegebenenfalls Propylen-
oxid und/oder Butylenoxid mit einem Ethylenoxidanteil von
mindestens 30 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte Gesamtmenge
an Alkylenoxid, und einer OH-Zahl von 20 bis 200 mg KOH/g und

20 b2) mindestens einem Polyetherol auf der Basis von Propylenoxid
und/oder Butylenoxid und gegebenenfalls Ethylenoxid mit einer
OH-Zahl von größer als 20 mg KOH/g, wobei der Ethylenoxid-
anteil weniger als 30 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte
Gesamtmenge an Alkylenoxid, beträgt,

25 besteht und die Verschäumung in einem Kennzahlbereich kleiner
als 150 erfolgt, wobei als Katalysator mindestens ein die
Polyisocyanuratreaktion unterstützender Katalysator Verwendung
findet.

30 Gegenstände der Erfindung sind weiterhin die so hergestellten
Polyurethanweichschaumstoffe selbst sowie deren Verwendung als
Teppich-, Polster-, Sitz- und Verpackungsmaterial sowie im
Hygienebereich.

35 Wir fanden bei unseren Untersuchungen überraschenderweise, dass
durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Kombination der Poly-
etherole (b) bei Verwendung eines PIR-Katalysators und unter Ein-
haltung des erfindungsgemäßen Kennzahlbereiches ein geruchsarmer
40 Weichschaum resultiert, der Urethan-, Harnstoff- und Isocyanurat-
gruppen enthält und dabei neben guten mechanischen Eigenschaften
insbesondere einen verbesserten Geruch aufweist. Überraschend war
dabei insbesondere die Tatsache, dass bei Abwesenheit von Amin-
katalysatoren oder gegebenenfalls Mitverwendung sehr geringer
45 derartiger Katalysatoranteile ein Weichschaum erzeugbar war und
ein gutes Steig- und Aushärteverhalten des Schaumes beobachtet
werden konnte. Das war so nicht zu erwarten, da die erfindungs-

5

gemäß eingesetzten PIR-Katalysatoren in der Regel eine höhere Aktivierungsenergie benötigen, um die Reaktion der Reaktanten einzuleiten.

- 5 Zu den erfindungsgemäß im Polyolgemisch eingesetzten Komponenten ist Folgendes auszuführen:

- Der Bestandteil (b1) besteht aus mindestens einem zwei- bis achtfunktionellen Polyetherol auf der Basis von Ethylenoxid
- 10 und gegebenenfalls Propylenoxid und/oder Butylenoxid mit einem Ethylenoxidanteil von mehr als 30 Gew.-%, vorzugsweise größer als 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf die eingesetzte Gesamtmenge an Alkylenoxid, und einer OH-Zahl von 20 bis 200 mg KOH/g, vorzugsweise 30 bis 60 mg KOH/g. Vorteilhafterweise weist das Polyol
- 15 (b1) einen Anteil an primären OH-Gruppen größer als 30 %, vorzugsweise 40 bis 90 %, auf.

- Beispielsweise kommen als (b1) hierfür in Betracht: Polyetherole, basierend auf Ethylenglykol, Glycerin oder Trimethyl-
- 20 propan als Starter mit einem Ethylenoxidendblock oder mit einem statistischen Einbau des Ethylenoxids. Vorzugsweise werden Polyetherole auf Basis von Glycerin mit einem Ethylenoxidendcap eingesetzt, wobei jedoch auch ein Propylenoxidendcap anwendbar ist.
- 25 Die Polyetherole (b1) werden vorzugsweise in Anteilen von mehr als 30 Gew.-%, insbesondere mehr als 50 Gew.-% und besonders bevorzugt 60 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (b), eingesetzt.

- 30 Der Bestandteil (b2) besteht aus mindestens einem mindestens zweifunktionellen Polyetherol auf der Basis von Propylenoxid und/oder Butylenoxid und gegebenenfalls Ethylenoxid, wobei der Ethylenoxidgehalt weniger als 30 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 25 Gew.-%, beträgt, mit einer OH-Zahl von größer als 20 mg KOH/g,
- 35 vorzugsweise größer als 30 mg KOH/g.

- Beispielsweise kommen als (b2) hierfür in Betracht: Polyetherole, basierend auf Propylenglykol, Glycerin, Toluyldiamin und Sorbit und Propylenoxid, wobei eine anteilige Mitverwendung von Ethylen-
- 40 oxid möglich ist. Vorzugsweise werden Polyetheralkohole auf Basis von Propylenoxid mit Propylenglykol als Starter eingesetzt.

- Die Polyetherole (b2) werden vorzugsweise in Anteilen von kleiner als 70 Gew.-%, insbesondere kleiner als 30 Gew.-% und besonders
- 45 bevorzugt kleiner als 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (b), eingesetzt.

6

Die genannten Polyetherole werden nach bekannten Verfahren, wie sie beispielsweise weiter unten beschrieben sind, hergestellt.

- Die erfindungsgemäßen geruchsarmen Polyurethanweichschaumstoffe werden durch Umsetzung von organischen und/oder modifizierten organischen Polyisocyanaten (a) mit dem oben beschriebenen Polyetherolgemisch (b) und gegebenenfalls weiteren gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen (c) in Gegenwart von Wasser und/oder anderen Treibmitteln (d), Katalysatoren (e), Flammenschutzmitteln (f) und gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen (g) hergestellt.

- Die Schaumstoffe werden dabei erfindungsgemäß bei Kennzahlen von kleiner als 150, vorzugsweise von 50 bis 150 und besonders bevorzugt von 65 bis 110, hergestellt.

Zu den verwendbaren weiteren Ausgangskomponenten ist im Einzelnen folgendes auszuführen:

- Als organische Polyisocyanate (a) zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane kommen die an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen araliphatischen und vorzugsweise aromatischen mehrwertigen Isocyanate in Frage.
- Im Einzelnen seien beispielhaft genannt: Alkylendiisocyanate mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest, wie 1,12-Dodecandiisocyanat, 2-Ethyl-tetramethylenendiisocyanat-1,4, 2-Methylpentamethylenendiisocyanat-1,5, Tetramethylenendiisocyanat-1,4 und vorzugsweise Hexamethylenendiisocyanat-1,6; cycloaliphatische Diisocyanate, wie Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylen-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,2'- und 2,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, und vorzugsweise aromatische Di- und Polyisocyanate, wie z.B. 2,4- und 2,6-Toluylenendiisocyanat und die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat und die entsprechenden Isomerengemische, Mischungen aus 4,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanaten, Polyphenylpolymethylenpolyisocyanate, Mischungen aus 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanaten und Polyphenylpolymethylenpolyisocyanaten (Roh-MDI) und Mischungen aus Roh-MDI und Toluylen-diisocyanaten. Die organischen Di- und Polyisocyanate können einzeln oder in Form ihrer Mischungen eingesetzt werden.

7

Bevorzugt verwendet werden Toluylendiisocyanat, Gemische aus Diphenylmethandiisocyanat-Isomeren, Gemische aus Diphenylmethandiisocyanat und Roh-MDI oder Toluylendiisocyanat mit Diphenylmethandiisocyanat und/oder Roh-MDI. Besonders bevorzugt eingesetzt werden Gemische mit Anteilen an 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat von mehr als 30 Gew.-%.

Häufig werden auch sogenannte modifizierte mehrwertige Isocyanate, d.h. Produkte, die durch chemische Umsetzung organischer

10 Di- und/oder Polyisocyanate erhalten werden, verwendet. Beispielsweise genannt seien Ester-, Harnstoff-, Biuret-, Allophanat-, Carbodiimid-, Isocyanurat-, Uretidion- und/oder Urethangruppen enthaltende Di- und/oder Polyisocyanate. Im Einzelnen kommen beispielsweise in Betracht: Urethangruppen enthaltende organische,

15 vorzugsweise aromatische, Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 43 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 31 bis 21 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, durch Umsetzung beispielsweise mit niedermolekularen Diolen, Triolen, Dialkylenglykolen, Trialkylenglykolen oder Polyoxyalkylenglykolen mit Molekulargewichten bis

20 6000, insbesondere mit Molekulargewichten bis 1500, modifiziertes 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, modifizierte 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethandiisocyanatmischungen oder modifiziertes Roh-MDI oder 2,4- bzw. 2,6-Toluylendiisocyanat. Die Di- bzw. Polyoxyalkylenglykole können dabei einzeln oder als Gemische eingesetzt werden,

25 beispielsweise genannt seien: Diethylen-, Dipropylenglykol, Polyoxyethylen-, Polyoxypropylen- und Polyoxypropylenpolyoxyethenglykole, -triole und/oder -tetrole. Geeignet sind auch NCO-Gruppen enthaltende Prepolymere mit NCO-Gehalten von 25 bis 3,5 Gew.-%, vorzugsweise von 21 bis 14 Gew.-%, bezogen auf das

30 Gesamtgewicht, hergestellt aus den nachfolgend beschriebenen Polyester- und/oder vorzugsweise Polyetherpolyolen und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Mischungen aus 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanaten oder Roh-MDI. Bewährt haben sich ferner flüssige, Carbodiimid-

35 gruppen und/oder Isocyanuratringer enthaltende Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 43 bis 15, vorzugsweise 31 bis 21 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, z.B. auf Basis von 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat und/oder 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat.

40

Die modifizierten Polyisocyanate können miteinander oder mit unmodifizierten organischen Polyisocyanaten wie z.B. 2,4'-, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Roh-MDI, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat gemischt werden.

45

8

Besonders bewährt haben sich als modifizierte organische Polyisocyanate NCO-gruppenhaltige Prepolymere, die vorteilhafterweise gebildet werden durch Reaktion von zumindest Teilen der Komponenten (a), (b) sowie gegebenenfalls (c) und/oder (d),

- 5 insbesondere solche, die zumindest anteilig die Komponente (b1) enthalten.

Neben dem oben beschriebenen erfindungsgemäß eingesetzten Polyetherolgemisch (b) werden gegebenenfalls weitere gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisende Verbindungen (c) zugegeben.

- Hierfür kommen vorrangig Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen in Frage. Dabei werden zweckmäßigerweise solche mit einer Funktionalität von 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 3, und einem mittleren Molekulargewicht von 300 bis 8000, vorzugsweise von 300 bis 5000, verwendet. Die Hydroxylzahl der Polyhydroxylverbindungen beträgt dabei in aller Regel 20 bis 160 und vorzugsweise 28 bis 56.

20

Die in den Komponenten (b) und (c) verwendeten Polyetherpolyole werden nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch anionische Polymerisation mit Alkalihydroxiden, wie z.B. Natrium- oder Kaliumhydroxid oder Alkalialkoholaten, wie z.B.

- 25 Natriummethylat, Natrium- oder Kaliummethylat oder Kaliumisopropylat als Katalysatoren und unter Zusatz mindestens eines Startermoleküls, das 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 3, reaktive Wasserstoffatome gebunden enthält, oder durch kationische Polymerisation mit Lewis säuren, wie Antimonpentachlorid, Borfluorid-
30 Etherat u.a., oder Bleicherde als Katalysatoren oder durch Doppelmetallcyanidkatalyse aus einem oder mehreren Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest hergestellt. Für spezielle Einsatzzwecke können auch monofunktionelle Starter in den Polyetheraufbau eingebunden werden.

35

Geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid, Styroloxid und vorzugsweise Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen

- 40 verwendet werden.

Als Startermoleküle kommen beispielsweise in Betracht: Wasser, organische Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure und Terephthalsäure, aliphatische und aromatische,

- 45 gegebenenfalls N-mono-, N,N- und N,N'-dialkylsubstituierte Diamine mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie gegebenenfalls mono- und dialkylsubstituiertes Ethylendiamin,

9

- Diethylentriamin, Triethylentetramin, 1,3-Propylendiamin, 1,3- bzw. 1,4-Butylendiamin, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- und 1,6-Hexamethylendiamin, Phenylendiamin, 2,3-, 2,4- und 2,6-Toluyldiamin und 4,4', 2,4'- und 2,2'-Diaminodiphenylmethan. Als Starter-
- 5 moleküle kommen ferner in Betracht: Alkanolamine, wie z.B. Ethanolamin, N-Methyl- und N-Ethylethanolamin, Dialkanolamine, wie z.B. Diethanolamin, N-Methyl- und N-Ethyldiethanolamin, und Trialkanolamine, wie z.B. Triethanolamin, und Ammoniak. Vorzugs-
- 10 dreiwertige Alkohole, wie Ethandiol, Propandiol-1,2 und -2,3, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit.

- Die Polyetherpolyole, vorzugsweise Polyoxypropylen- und Polyoxypropylenpolyoxyethylenpolyole, besitzen eine Funktionalität von
- 15 vorzugsweise 2 bis 8 und insbesondere 2 bis 3 und Molekulargewichte von 300 bis 8000, vorzugsweise 300 bis 6000 und insbesondere 1000 bis 5000 und geeignete Polyoxytetramethylenglykole ein Molekulargewicht bis ungefähr 3500.

20

- Als Polyetherpolyole eignen sich ferner polymermodifizierte Polyetherpolyole, vorzugsweise Ppropfpolyetherpolyole, insbesondere solche auf Styrol- und/oder Acrylnitrilbasis, die durch in situ Polymerisation von Acrylnitril, Styrol oder
- 25 vorzugsweise Mischungen aus Styrol und Acrylnitril, z.B. im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 10:90, vorzugsweise 70:30 bis 30:70, zweckmäßigerweise in den vorgenannten Polyetherpolyolen analog den Angaben der deutschen Patentschriften 1111394, 1222669 (US 3304273, 3383351, 3523093), 1152536 (GB 1040452) und
- 30 1152537 (GB 987618) hergestellt werden, sowie Polyetherpolyoldispersionen, die als disperse Phase, üblicherweise in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 25 Gew.-%, enthalten: z.B. Polyharnstoffe, Polyhydrazide, tert.-Aminogruppen gebunden enthaltende Polyurethane und/oder Melamin und die z.B.
- 35 beschrieben werden in EP-B-011752 (US 4304708), US-A-4374209 und DE-A-3231497.

Die Polyetherpolyole können einzeln oder in Form von Mischungen verwendet werden.

40

- Neben den beschriebenen Polyetherpolyole können beispielsweise auch Polyetherpolyamine und/oder weitere Polyole, ausgewählt aus der Gruppe der Polyesterpolyole, Polythioetherpolyole, Polyesteramide, hydroxylgruppenhaltigen Polyacetale und hydroxyl-
- 45 gruppenhaltigen aliphatischen Polycarbonate oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Polyole verwendet werden.

10

Die Hydroxylzahl der Polyhydroxylverbindungen beträgt dabei in aller Regel 20 bis 80 und vorzugsweise 28 bis 56.

Geeignete Polyesterpolyole können beispielsweise aus

- 5 organischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise Diolen, mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, nach üblichen Verfahren hergestellt werden. Üblicherweise werden
- 10 die organischen Polycarbonsäuren und/oder -derivate und mehrwertigen Alkohole, vorteilhafterweise im Molverhältnis von 1:1 bis 1,8, vorzugsweise von 1:1,05 bis 1,2, katalysatorfrei oder vorzugsweise in Gegenwart von Veresterungskatalysatoren, zweckmäßigerweise in einer Atmosphäre aus Inertgas, wie z.B. Stickstoff, Kohlenmonoxid, Helium, Argon u.a., in der Schmelze bei
- 15 Temperaturen von 150 bis 250°C, vorzugsweise 180 bis 220°C, gegebenenfalls unter vermindertem Druck bis zu der gewünschten Säurezahl, die vorteilhafterweise kleiner als 10, vorzugsweise kleiner als 2 ist, polykondensiert.
- 20 Als hydroxylgruppenhaltige Polyacetale kommen z.B. die aus Glykolen, wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, 4,4'-Dihydroxyethoxydiphenyldimethylmethan, Hexandiol und Formaldehyd herstellbaren Verbindungen in Frage. Auch durch Polymerisation
- 25 cyclischer Acetale lassen sich geeignete Polyacetale herstellen. Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solche der an sich bekannten Art in Betracht, die beispielsweise durch Umsetzung von Diolen, wie Propandiol-1,3, Butandiol-1,4 und/oder Hexandiol-1,6, Diethylenglykol, Triethylenglykol oder Tetra-
- 30 ethylenglykol mit Diarylcarbonaten, z.B. Diphenylcarbonat, oder Phosgen hergestellt werden können. Zu den Polyesteramiden zählen z.B. die aus mehrwertigen, gesättigten und/oder ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Anhydriden und mehrwertigen gesättigten und/oder ungesättigten Aminoalkoholen oder Mischungen aus
- 35 mehrwertigen Alkoholen und Aminoalkoholen und/oder Polyaminen gewonnenen, vorwiegend linearen Kondensate. Geeignete Polyetherpolyamine können aus den obengenannten Polyetherpolyolen nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Beispielhaft genannt seien die Cyanoalkylierung von Polyoxyalkylenpolyolen und
- 40 anschließende Hydrierung des gebildeten Nitrils (US-A-3267050) oder die teilweise oder vollständige Aminierung von Polyoxyalkylenpolyolen mit Aminen oder Ammoniak in Gegenwart von Wasserstoff und Katalysatoren (DE-A-1215373).
- 45 Die Verbindungen der Komponente (c) können einzeln oder in Form von Mischungen verwendet werden.

11

Die geruchsarmen Polyurethanweichschaumstoffe können ohne oder unter Mitverwendung von Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln hergestellt werden, wobei diese in der Regel aber nicht erforderlich sind. Als Kettenverlängerungs- und/oder

- 5 Vernetzungsmittel verwendet werden Diole und/oder Triole mit Molekulargewichten kleiner als 400, vorzugsweise 60 bis 300. In Betracht kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Diole mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethylenglykol, Propandiol-1,3, 10 Decandiol-1,10, o-, m-, p-Dihydroxycyclohexan, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und vorzugsweise Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und Bis-(2-hydroxyethyl)-hydrochinon, Triole, wie 1,2,4- und 1,3,5-Trihydroxycyclohexan, Triethanolamin, Diethanolamin, Glycerin und Trimethylolpropan und niedermolekulare hydroxyl- 15 gruppenhaltige Polyalkylenoxide auf Basis Ethylen- und/oder 1,2-Propylenoxid und den vorgenannten Diolen und/oder Triolen als Startermoleküle.

Sofern zur Herstellung der Polyurethanschaumstoffe Ketten-

- 20 verlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen davon Anwendung finden, kommen diese zweckmäßigerweise in einer Menge bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polyolverbindungen, zum Einsatz.
- 25 Als Treibmittel (d) wird erfindungsgemäß Wasser in Anteilen von 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt von 2 bis 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (b) bis (g) eingesetzt.
- 30 Der Wasserzusatz kann in Kombination mit anderen üblichen Treibmittel erfolgen. Hierfür kommen beispielsweise die aus der Polyurethanchemie allgemein bekannten Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) sowie hoch- und/oder perfluorierte Kohlenwasserstoffe in Frage. Der Einsatz dieser Stoffe wird jedoch aus ökologischen 35 Gründen stark eingeschränkt bzw. ganz eingestellt. Neben HFCKW und HFKW bieten sich insbesondere aliphatische und/oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Pentan und Cyclopentan oder Acetale, wie z.B. Methylal, als Alternativtreibmittel an. Diese physikalischen Treibmittel werden üblicherweise der 40 Polyolkomponente des Systems zugesetzt. Sie können jedoch auch in der Isocyanatkomponente oder als Kombination sowohl der Polyolkomponente als auch der Isocyanatkomponente zugesetzt werden. Möglich ist auch ihre Verwendung zusammen mit hoch- und/oder perfluorierten Kohlenwasserstoffen, in Form einer Emulsion der 45 Polyolkomponente. Als Emulgatoren, sofern sie Anwendung finden, werden üblicherweise oligomere Acrylate eingesetzt, die als Seitengruppen Polyoxyalkylen- und Fluoralkanreste gebunden ent-

12

halten und einen Fluorgehalt von ungefähr 5 bis 30 Gew.-% aufweisen. Derartige Produkte sind aus der Kunststoffchemie hinreichend bekannt, z.B. EP-A-0351614. Die Menge der neben Wasser gegebenenfalls eingesetzten Treibmittel bzw. Treibmittelmischung 5 liegt dabei vorteilhafterweise bei 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (b) bis (d).

Als Katalysatoren (e) werden zur Herstellung der geruchsarmen 10 Polyurethanweichschaumstoffe insbesondere Verbindungen verwendet, die die Reaktion der reaktiven Wasserstoffatome, insbesondere hydroxylgruppenenthaltender Verbindungen der Komponenten (b), (c) und (d), mit den organischen, gegebenenfalls modifizierten Polyisocyanaten (a) stark beschleunigen.

15 Erfindungsgemäß wird mindestens ein die Polyisocyanuratreaktion unterstützender Katalysator (PIR-Katalysator) eingesetzt. Vorzugsweise werden Alkali- und/oder Erdalkalimetallverbindungen, insbesondere Alkalimetallsalze, wie beispielsweise Kaliumacetat, 20 Kaliumoctoat und Kaliumformiat, verwendet. Vorzugsweise eingesetzt wird Kaliumacetat.

Weitere erfindungsgemäß zu verwendende Alkali- und/oder Erdalkalimetallverbindungen sind u.a. Alkalihydroxid, wie Natrium- 25 hydroxid, und Alkalialkoholate, wie Natriummethylat und Kaliumisopropylat, sowie Alkalisalze von langkettigen Fettsäuren mit 10 bis 20 C-Atomen und gegebenenfalls seitenständigen OH-Gruppen.

In Frage kommen auch andere bekannte PIR-Katalysatoren, wie 30 Tris-(dialkylaminoalkyl)-s-hexahydrotriazine, insbesondere Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, Tetraalkylammoniumhydroxide, wie Tetramethylammoniumhydroxid.

Neben den PIR-Katalysatoren können weitere in der Polyurethan- 35 chemie übliche Katalysatoren mitverwendet werden. Hierfür kommen beispielsweise in Betracht: organische Metallverbindungen, vorzugsweise organische Zinnverbindungen, wie Zinn-(II)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-octoat, Zinn-(II)-ethylhexoat und Zinn-(II)-laurat, und die 40 Dialkylzinn-(IV)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinmaleat und Dioctylzinndiacetat.

Die organischen Metallverbindungen werden allein oder in 45 Kombination mit stark basischen Aminen eingesetzt. Genannt seien beispielsweise Amidine, wie 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, tertiäre Amine, die wie Triethylamin, Tributyl-

13

amin, Dimethylbenzylamin, N-Methyl-, N-Ethyl-, N-Cyclohexyl-morpholin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamn, N,N,N',N'-Tetramethylbutandiamin, N,N,N',N'-Tetramethylhexandiamin-1,6, Penta-methyldiethylentriamin, Tetramethyldiaminoethylether, Bis-(di-
5 methylaminopropyl)-harnstoff, Dimethylpiperazin, 1,2-Dimethyl-imidazol, 1-Aza-bicyclo-(3,3,0)-octan, und Aminoalkanol-
verbindungen, wie Triethanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyl-
und N-Ethyldiethanolamin und Dimethylethanolamin als Treib-
katalysatoren dienen, die insbesondere die Reaktion des Iso-
10 cyanates mit dem Wasser favorisieren.

Als Gelkatalysator finden Diazabicycloundecan und vorzugs-
weise 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan (Dabco) Verwendung. Diese
Katalysatoren beschleunigen die Reaktion des Isocyanates mit
15 den Polyolen.

Vorteilhafterweise wird auf Aminkatalysatoren verzichtet.

Werden neben den erfindungsgemäß eingesetzten PIR-Katalysatoren
20 weitere in der Polyurethanchemie übliche Katalysatoren mit-
verwendet, dann werden sie vorzugsweise in Mengen von höchstens
0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Aufbaukomponenten (b)
bis (g) eingesetzt.

25 Insgesamt beträgt die Gesamtmenge an Katalysatorkombination, be-
zogen auf das Gewicht der Aufbaukomponenten (b) bis (g), vorzugs-
weise weniger als 2 Gew.-%, insbesondere weniger als 1 Gew.-%.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen geruchsarmen Polyurethan-
30 weichschaumstoffe werden als Flammenschutzmittel (f) vorzugsweise
halogenfreie Flammenschutzmittel eingesetzt. Hierfür kommen ins-
besondere in Frage: Ammoniumpolyphosphat, Aluminiumhydroxid,
Isocyanuratderivate und Carbonate von Erdalkalimetallen. Vorzugs-
weise eingesetzt werden Melamin und Gemische aus Melamin und
35 Blähgraphit.

Natürlich sind auch erfindungsgemäße Schaumstoffe herstellbar,
wenn neben den bevorzugt eingesetzten halogenfreien Flammschutz-
mitteln weitere in der Polyurethanchemie bekannte halogenhaltige
40 Flammschutzmittel verwendet bzw. mitverwendet werden, wie
beispielsweise Trikresylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)phosphat,
Tris-(2-chlorpropyl)phosphat, Tetrakis-(2-chlorethyl)-ethylendi-
phosphat, Dimethylmethanphosphonat, Diethanolaminomethylphosphon-
säurediethylester sowie handelsübliche halogenhaltige Flamm-
45 schutzpolyole. Außer den bereits genannten halogensubstituierten
Phosphaten können auch weitere anorganische oder organische
Flammenschutzmittel, wie roter Phosphor, Aluminiumoxidhydrat,

14

Antimontrioxid, Arsenoxid, Calciumsulfat, Maisstärke und/oder gegebenenfalls aromatische Polyester zum Flammfestmachen der Polyisocyanatpolyadditionsprodukte verwendet werden.

- 5 Im Allgemeinen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, insgesamt bis zu 35 Gew.-Teile, vorzugsweise bis zu 20 Gew.-Teile, davon vorteilhafterweise mindestens 80 % der erfindungsgemäß bevorzugten Flammenschutzmittel, für jeweils 100 Gew.-Teile der Aufbaukomponenten (b) bis (g) zu verwenden.

10

Der Reaktionsmischung zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanweichschaumstoffe können gegebenenfalls noch weitere Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe (g) einverleibt werden. Genannt seien beispielsweise Stabilisatoren, Füllstoffe, Farbstoffe,

- 15 Pigmente und Hydrolyseschutzmittel sowie fungistatische und bakteriostatisch wirkende Substanzen.

Als Stabilisatoren werden insbesondere oberflächenaktive Substanzen, d.h. Verbindungen eingesetzt, welche zur Unter-

- 20 stützung der Homogenisierung der Ausgangsstoffe dienen und gegebenenfalls auch geeignet sind, die Zellstruktur der Kunststoffe zu regulieren. Genannt seien beispielsweise Emulgatoren, wie die Natriumsalze der Ricinusölsulfate oder Fettsäuren sowie Salze von Fettsäuren mit Aminen, z.B. ölsaures Diethylamin,

- 25 stearinsäures Diethanolamin, ricinolsäures Diethanolamin, Salze von Sulfonsäuren, z.B. Alkali- oder Ammoniumsalze von Dodecylbenzol- oder Dinaphthylmethandisulfonsäure und Ricinolsäure; Schaumstabilisatoren, wie Siloxanoxalkylenmischpolymerisate und andere Organopolysiloxane, oxethylierte Alkylphenole,

- 30 oxethylierte Fettalkohole, Paraffinöle, Ricinusöl- bzw. Ricinolsäureester, Türkischrotöl und Erdnussöl, und Zellregler, wie Paraffine, Fettalkohole und Dimethylpolysiloxane. Als Stabilisatoren kommen vorwiegend Organopolysiloxane zur Anwendung, die wasserlöslich sind. Dabei handelt es sich um Polydimethylsiloxan-
35 reste, an denen eine Polyetherkette aus Ethylenoxid und Propylenoxid angepfropft ist. Die oberflächenaktiven Substanzen werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Komponenten (b) bis (g), angewandt.

- 40 Als Füllstoffe, insbesondere verstärkend wirkende Füllstoffe, sind die an sich bekannten, üblichen organischen und anorganischen Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Beschwerungsmittel, Mittel zur Verbesserung des Abriebverhaltens in Anstrichfarben, Beschichtungsmittel usw. zu verstehen. Im Einzelnen seien
45 beispielhaft genannt: anorganische Füllstoffe, wie silikatische Mineralien, beispielsweise Schichtsilikate, wie Antigorit, Serpentin, Hornblenden, Ampibole, Chrysotil und Talkum, Metall-

15

oxide, wie Kaolin, Aluminiumoxide, Titanoxide und Eisenoxide, Metallsalze, wie Kreide, Schwerspat und anorganische Pigmente, wie Cadmiumsulfid und Zinksulfid, sowie Glas u.a.. Vorzugsweise verwendet werden Kaolin (China Clay), Aluminiumsilikat und Co-
5 präzipitate aus Bariumsulfat und Aluminiumsilikat sowie natürliche und synthetische faserförmige Mineralien, wie Wollastonit, Metall- und insbesondere Glasfasern verschiedener Länge, die gegebenenfalls geschlichtet sein können. Als organische Füllstoffe kommen beispielsweise in Betracht: Kohle, Kollophonium, Cyclo-
10 pentadienylharze und Pfropfpolymerisate sowie Cellulosefasern, Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyurethan-, Polyesterfasern auf der Grundlage von aromatischen und/oder aliphatischen Dicarbonsäureestern und insbesondere Kohlenstofffasern. Die anorganischen und organischen Füllstoffe können einzeln oder als Gemische verwendet werden und werden der Reaktionsmischung vorteilhafterweise
15 in Mengen von 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (a) bis (g), einverleibt, wobei jedoch der Gehalt an Matten, Vliesen und Geweben aus natürlichen und synthetischen Fasern Werte bis 80 erreichen kann.

20

Nähere Angaben über die oben genannten anderen üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe sind der Fachliteratur, beispielsweise der Monographie von J.H. Saunders und K.C. Frisch "High Polymers" Band XVI, Polyurethanes, Teil 1 und 2, Verlag Interscience Publishers
25 1962 bzw. 1964, oder dem oben zitierten Kunststoffhandbuch, Polyurethane, Band VII, Hanser-Verlag München, Wien, 1. bis 3. Auflage, zu entnehmen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Schäume werden die
30 organischen und/oder modifizierten organischen Polyisocyanate (a), das Polyetherolgemisch (b) und gegebenenfalls weiteren gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen (c) sowie weiteren Bestandteilen (d) bis (g) in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, dass das Äquivalenz-
35 verhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate (a) zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der Komponenten (b) bis (g) kleiner als 1,5 : 1, vorzugsweise 0,4 bis 0,9 : 1, ist.

Polyurethanschaumstoffe nach dem erfindungsgemäßen Verfahren
40 werden vorteilhafterweise nach dem one-shot-Verfahren, beispielsweise mit Hilfe der Hochdruck- oder Niederdruck-Technik in offenen oder geschlossenen Formwerkzeugen, beispielsweise metallischen Formwerkzeugen hergestellt. Üblich ist auch das kontinuierliche Auftragen des Reaktionsgemisches auf geeignete
45 Bandstraßen zur Erzeugung von Schaumblöcken.

16

- Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, nach dem Zweikomponentenverfahren zu arbeiten und die Aufbaukomponenten (b) bis (g) zu einer sogenannten Polyolkomponente, oft auch als Komponente A bezeichnet, zu vereinigen und als Isocyanatkomponente, oft auch als Komponente B bezeichnet, die organischen und/oder modifizierten organischen Polyisocyanate (a), besonders bevorzugt ein NCO-Prepolymer oder Mischungen aus diesem Prepolymeren und weiteren Polyisocyanaten, und gegebenenfalls Treibmittel (d) zu verwenden.
- 10 Die Ausgangskomponenten werden bei einer Temperatur von 15 bis 90°C, vorzugsweise von 20 bis 60°C und insbesondere von 20 bis 35°C, gemischt und in das offene oder gegebenenfalls unter erhöhtem Druck in das geschlossene Formwerkzeug eingebracht
- 15 oder bei einer kontinuierlichen Arbeitsstation auf ein Band, das die Reaktionsmasse aufnimmt, aufgetragen. Die Vermischung kann mechanisch mittels eines Rührers, mittels einer Rührschnecke oder durch eine Hochdruckvermischung in einer Düse durchgeführt werden. Die Formwerkzeugtemperatur beträgt zweckmäßigerweise 20
- 20 bis 110°C, vorzugsweise 30 bis 60°C und insbesondere 35 bis 55°C.

- Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Urethan-, Harnstoff- und Isocyanuratgruppen aufweisenden geruchsarmen Polyurethanschaumstoffe weisen eine Dichte von 20 bis 100 kg/m³, vorzugsweise von 35 bis 70 kg/m³ und insbesondere von 40 bis 60 kg/m³ auf.
- 25

- Auch bei ausschließlicher Verwendung von PIR-Katalysatoren gelingt die Herstellung von Schaumstoffen mit einem weichen Griff.
- 30 Aufgrund der Nichtverwendung bzw. der extrem geringen Anteile von Aminkatalysatoren weisen sie sehr geringe bzw. keine Emissionen auf, die ansonsten bei Standardweichschaumstoffen anzutreffen sind.
- 35 Besonders eignen sie sich als Teppich-, Polster-, Sitz- und Verpackungsmaterial sowie für Anwendungen im Hygienebereich.

- Die vorliegende Erfindung soll anhand der angeführten Beispiele
- 40 erläutert werden, ohne jedoch hierdurch eine entsprechende Eingrenzung vorzunehmen.

17

Beispiele

Als Isocyanatkomponente diente jeweils ein Gemisch aus 40 Gew.-Teilen Lupranat® M20A und 60 Gew.-Teilen Lupranat® MI.

5

Tabelle 1

Versuch	1	2	3	4	5
Polyol b1	77,1	76,8	76,8	76,4	75,9
10 Polyol b2(a)	4	4	4	4	4
Polyol b2(b)	14	14	14	14	14
Lupragen® N201	0,1			0,1	0,1
Lupragen® VP 9104	0,3	0,5	0,5	1	0,5
DC 198	1,5	1,5	1,5	1,5	
B 8409					2,5
15 Wasser	3	3	3	3	3
Startzeit	16	12	12	7	12
Steigzeit	180	130	125	55	120
Kennzahl	105	105	120	105	105

- 20 Es ist ersichtlich, dass durch eine Modifizierung des PIR-Katalysatoranteils, gegebenenfalls auch bei Mitverwendung von Lupragen® N201, die Reaktionszeiten in einem breiten Bereich einstellbar sind. Alle Schäume waren offenzellig und völlig schrumpffrei.

25

Tabelle 2

Versuch		6	7	8	9	10
Polyol b1		76	76	76	76	76
30 Polyol b2(a)		4	4			
Polyol b2(b)		14	14	18	18	14
Polyol b2(c)						4
Lupragen® VP 9104		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
B 8409		2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Wasser		3	3	3	3	3
35 Kennzahl		95	75	86	95	95
Raumgewicht	kg/3	44,4	51,7	48,5	43,9	42,5
Zugfestigkeit	kPa	43,6	17,5	34,8	70,1	74
Bruchdehnung	%	401	415	280	146	175
Rückprallelastizität	%	9,8	6,8	10,3	16,8	16,3
DVR	%	48,11	52,51	30,67	4,96	17,35
40 Hysterese	%	48,5	60	38	44,1	45,5
Stauchhärte	kPa	0,65	0,3	0,86	3,38	2,82
Geruch	Note 1 - 5	1,5	1,5	1,5	2	2

Proben 6 - 10 frei verschäumt;

45

Geruch: Note 1 - kein Geruch feststellbar,
Note 5 - riecht sehr stark;

18

- Polyol b1 - OH-Zahl 42 mg KOH/g, Polyetheralkohol auf Basis von Propylen- und Ethylenoxid (72 Gew.-%), Starter Glycerin, Anteil an primären OH-Gruppen 77 % (BASF);
- 5 Polyol b2(a) - OH-Zahl 55 mg KOH/g, Polyetheralkohol auf Basis von Propylen- und Ethylenoxid (10 Gew.-%), Starter Glycerin (BASF);
- Polyol b2(b) - OH-Zahl 55 mg KOH/g, Polyetheralkohol auf Basis von Propylenoxid, Starter Propylenglykol (BASF);
- 10 Polyol b2(c) - OH-Zahl 35 mg KOH/g, Polyetheralkohol auf Basis von Propylen- und Ethylenoxid (13 Gew.-%), Starter Glycerin (BASF);
- 15 Lupragen® VP 9104 - PIR-Katalysator auf Basis von Kaliumacetat;
Lupragen® N 201 - Gelkatalysator in Ethylenglykol (33 %) (BASF);
- DC 198 - Silikonstabilisator (Air Products);
B 8409 - Silikonstabilisator (Goldschmidt);
- 20 Lupranat® MI - NCO-Gehalt 33,6 Gew.-%, Isomerengemisch 4,4'-MDI, 2,4'-MDI;
Lupranat® M20A - NCO-Gehalt 31,6 Gew.-%, Polyphenylenpolymethylenpolyisocyanat.

25

30

35

40

45

Verfahren zur Herstellung von geruchsarmen Polyurethan-
weichschaumstoffen

5 Zusammenfassung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von geruchsarmen Polyurethanweichschaumstoffen durch Umsetzung von organischen und/oder modifizierten organischen Polyisocyanaten

- 10 (a) mit einem Polyetherolgemisch (b) und gegebenenfalls weiteren gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen (c) in Gegenwart von Wasser und/oder anderen Treib-
mitteln (d), Katalysatoren (e), Flammschutzmitteln (f) und
gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen (g), das dadurch
15 gekennzeichnet ist, dass das Polyetherolgemisch (b) aus

- b1) mindestens einem zwei- bis achtfunktionellen Polyetherol auf
der Basis von Ethylenoxid und gegebenenfalls Propylenoxid
und/oder Butylenoxid mit einem Ethylenoxidanteil von min-
20 destens 30 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte Gesamtmenge an
Alkylenoxid, und einer OH-Zahl von 20 bis 200 mg KOH/g und
- b2) mindestens einem Polyetherol auf der Basis von Propylenoxid
und/oder Butylenoxid und gegebenenfalls Ethylenoxid mit einer
25 OH-Zahl von größer als 20 mg KOH/g, wobei der Ethylenoxid-
anteil weniger als 30 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte
Gesamtmenge an Alkylenoxid, beträgt,

- besteht und die Verschäumung in einem Kennzahlbereich kleiner als
30 150 erfolgt, wobei als Katalysator mindestens ein die Polyiso-
cyanuratreaktion unterstützender Katalysator Verwendung findet.

- Gegenstände der Erfindung sind weiterhin die so hergestellten
Polyurethanweichschaumstoffe selbst sowie deren Verwendung als
35 Teppich-, Polster-, Sitz- und Verpackungsmaterial sowie im
Hygienebereich.

40

45